



TITLE:

p, p,'-DDTの定電位電解について(ポーラログラフ法による農薬の研究VI)

AUTHOR(S):

深海, 浩; 中島, 稔

CITATION:

深海, 浩 ...[et al]. p, p,'-DDTの定電位電解について(ポーラログラフ法による農薬の研究VI). 防虫科学 1953, 18(1): 6-9

ISSUE DATE:

1953-02-28

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/156767>

RIGHT:

(1), 6 (1952)

3. 深野 弘, 横山佐太郎, 西沢正洋: 九州農業研究, 11, 掲載予定。

Résumé

1. To ascertain the effect of Folidol for the rice nematode disease, rice seeds (variety Zuiho) was sown in pots, and was inoculated with the husks of diseased grains.
2. Folidol was sprayed or dipped the root of

the rice seedlings in the chemicals. Dipping the seedling root in Folidol was more effective than the other treatments (spraying).

3. In comparison with affected rice plants, the root dipping treated rice plants are superior in weight of whole plants, straw weight, ear weight, 1000 unhulled grain weight, 1000 unpolished rice weight, culm height, and number of ears.

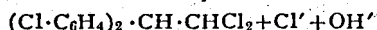
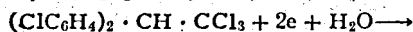
On Electrolysis of p,p'-DDT with the Cathode Controlled at Constant Potential.
(Studies on Agricultural Chemicals by the Polarographic Method VI) Hiroshi FUKAMI, Minoru NAKAZIMA (Laboratory of Agricultural Chemicals, Kyoto University)
Received Jan. 27, 1953. *Botyu-Kagaku* 18, 6, 1953 (with English résumé 9)

2. p,p'-DDT の定電位電解について (ポーラログラフ法による農薬の研究 VI)

深海 浩, 中島 稔 (京都大学 農薬化学研究室) 28. 1. 27 受理

p,p'-DDT (p,p'-Dichlorodiphenyl-trichloroethane) は滴下水銀電極において還元を受けてポーラログラフ波を示し, このポーラログラフ波は p,p'-DDT 分子内の ethyl 基に結合している塩素原子の水素原子との置換に起因する所謂ハロゲン波の一つと見られてゐる。^(1,2)

p,p'-DDT 分子内の phenyl 基に結合している塩素原子は p,p'-DDT のポーラログラフ的還元には本質的には影響を及ぼさないのであるから Diphenyl-trichloroethane も滴下水銀電極においては p,p'-DDT と同じ機構の電解反応を受けるものと推論されるが, この物質については既に K. Brand⁽³⁾ が種々の条件で電解し, 特に電極の材料に依つて色々異つた物質を得ている。このようなことから p,p'-DDT の滴下水銀電極における電解生成物が如何なる物質であるかは興味あることである。我々は滴下水銀電極に極く近い条件を有して, 而もそれよりも非常に大規模であり, そして陰極の電位を常に一定に保つて電解⁽⁴⁾を行つてその生成物の殆ど大部分が p,p'-DDD (p,p'-Dichlorodiphenyl-dichloroethane) であることを確め得た。この場合, 消費される電子の数が 1 分子当り略々 2 であることから電解反応が主として次の如きものであると考へられる。



この反応は von Stackelberg 等⁽⁵⁾ のハロゲン化合物のポーラログラフに関する一般論からも予め推測されるものである。

実 験

1. 定電位電解の装置: J. J. LINGANE⁽⁶⁾ が用いたものに倣つて Fig. 1. に示される回路の装置を組ん

だ。電解槽は Fig. 2 に示すものを使用した。設計の当初は三角フラスコ型の方を陰極とする意図であつたが, 容量が大きくて電解に長時間を必要とすること及び口が狭いことから操作の上で色々不便であつたので容量の小さい円筒型のものを陰極容器として用いた。

陰極には直径約 5cm の表面を有する水銀を用いた。この水銀は電解の間プロペラ型の攪拌棒を回転して劇しく飛散しない程度に攪拌されている。陽極には表面積約 4cm² の白金黒づけした白金板を使用した。

陰極側及び陽極側の容器の容量の夫々は約 150cc 及び 350cc であり, それ等は直径約 3cm のガラス・フィルター の陽極側に塩化加里飽和の 3% 寒天を約 1cm の厚さに充填したものを隔膜として分けられている。この寒天隔膜は陰極水銀と同様に操作毎に新しく取換へた。標準電極として用いた飽和甘汞電極と陰極を組合せるには塩化加里飽和—3% 寒天の bridge を使用し, その陰極に対する一端を水銀表面より 1mm 以内に固定して電位の Ohmic drop を無視出来るようにした。この甘汞電極は数時間経けて使用するので標準電極としての生命が短くなるのではないかと考へられたが, 使用前後の単極電位差の測定ではその値に変化は認められなかつた。

2. p,p'-DDT の Polarogram 及び定電位電解装置に於ける電流陰極電位曲線: Fig. 3 に示す p,p'-DDT のポーラログラム及び Fig. 4 の電流陰極電位曲線から次の事を結論することが出来る。即ち, 定電位電解装置に於ても物質の還元電位はポーラログラムに於ける場合と略々等しく, p,p'-DDT については -0.8V 位から電流は急激に増大する。ポーラログラムが飽和電流に達するあたりの電位即ち -1.3V 付近で電解すれば充分な訳であるが, Fig. 4 に見ら

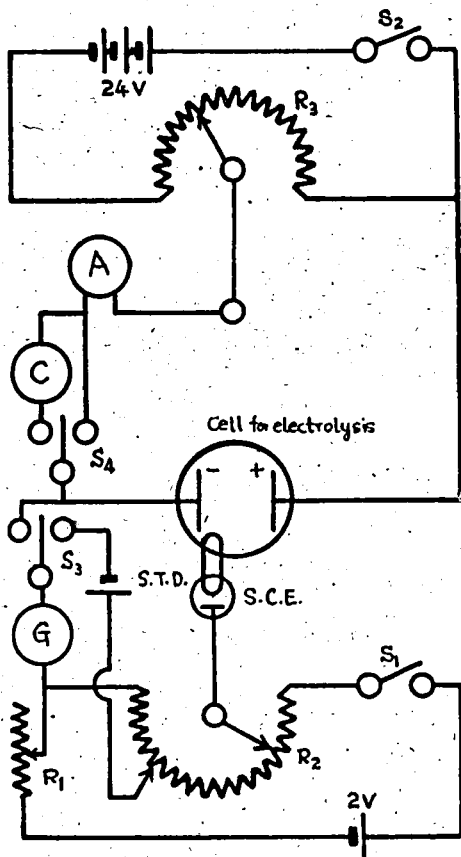


Fig. 1. Circuit diagram of apparatus for electrolysis at controlled potential.

- A; ammeter (0~150 mA)
 C; silver coulometer
 G; galvanometer
 R; resistance
 S; switch
 S.C.E.; saturated calomel electrode
 S.T.D.; Weston's standard cell

れる通り、此の電位では還元される溶液の濃度が小さくなると僅かの電流しか流れず、従つて p,p'-DDT を全て還元し終るのに非常に長い時間を必要とすることになる。ポーラログラムにも示される通り、還元に供した溶液中には -1.8V までには p,p'-DDT の示す波を除いては他に還元波はないから、この場合電解の時間を短縮する為に更に低い電位で行つてもよい筈である。そこで吾々は陰極を -1.6V に保つて電解することとした。

3. 定電位電解の操作及び電流時間曲線：予め次のような組成の溶液を両極側容器に夫々充たしておく。
 陰極側溶液：LiCl 及び $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ を夫々 0.2 M/L 及び 0.02 M/L の濃度になるように含ませた 70 % dioxane を 145 cc.

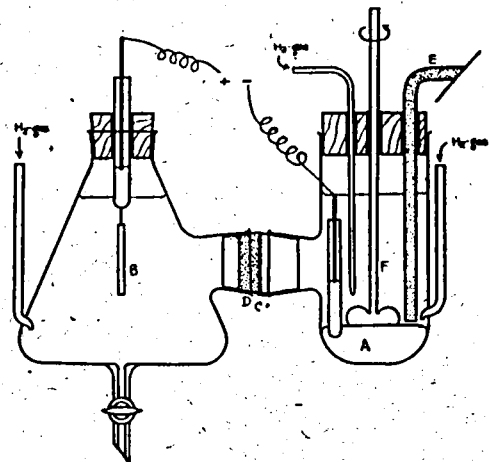


Fig. 2. Cell for electrolysis at controlled potential.

- A; mercury cathode
 B; anode
 C; glass-filter
 D; KCl-saturated 3% agar
 E; KCl-saturated 3% agar bridge between cathode and reference electrode
 F; stirrer

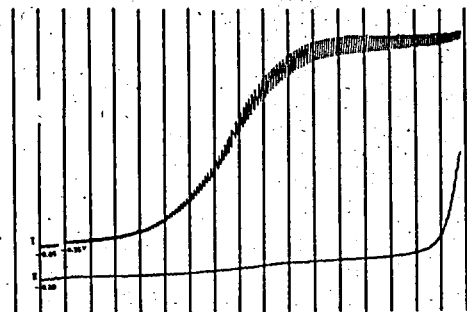


Fig. 3. I. Polarogram of 1×10^{-3} M p,p'-DDT in 0.2M-LiCl and 0.02M- $(\text{CH}_3)_4\text{NBr}$ in 70% dioxane.

II. Polarogram of the solution reduced in cell of Fig. 2.

陽極側溶液; 0.5M/L-KCl aq. solution を約 350cc. 別に試料原液として 709mg-或はその近傍で正確に秤取した p,p'-DDT を 10cc dioxane に溶かしたものの、即ちこの溶液の 5cc は 1 millimol 或はその近傍の量の p,p'-DDT を含むものを用意する。

攪拌棒を劇しく回転しつゝ、陰極側溶液に水素を吹込むと約 40 分にして溶存する酸素は取除かれるが、更に陰極電位を -1.6V に保つて電解して被還元性の不純物を除去する。その際、最初 3mA 程の電流が流れるが 20 分もすると 1mA 以下に降るので電解を

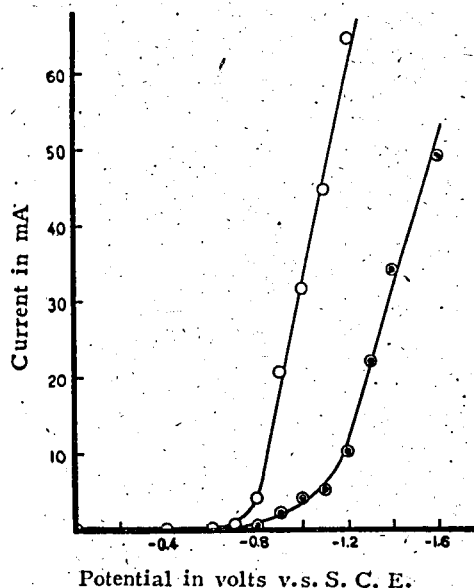


Fig. 4. Current-cathode potential curve of an oxygen-free solution of p, p'-DDT in 0.2 M-LiCl and 0.02M-(CH₃)₄NBr in 70% dioxane, obtained with cell of Fig. 2.
 —○—, ca. 6.6×10^{-3} M. solution of p, p'-DDT;
 —◐—, ca. 0.5×10^{-3} M solution of p, p'-DDT.

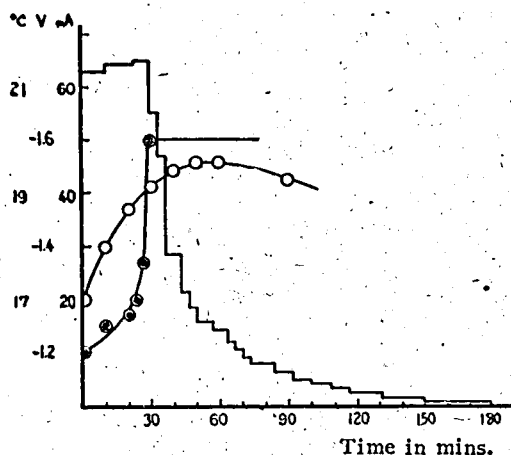


Fig. 5. Current-time curve obtained in reduction of 345.5 mg of p, p'-DDT from 150cc of oxygen-free 0.2 M LiCl and 0.02 M (CH₃)₄NBr in 70% dioxane in cell of Fig. 2. In addition cathode potential is shown with curve —◐— and temperature of solution in the cathode vessel with curve —○—.

中止し、試料原液の 5 cc をビベットで陰極側溶液に注加し、クーロメーターを含む回路に切換へて電解を再び開始する。勿論電解終了まで絶えず水素を吹込んで酸素の溶け込むのを防ぐ。

電解の経過は電流値の時間に對する読みを拾つてグラフとして知る。その一例が Fig. 5. である。此の例では電解の初期の陰極溶液の p, p'-DDT の濃度は略々 $2/3 \times 10^{-2}$ M/L であり、陰陽兩極間の負荷電圧が 24V では此の装置を用ひると陰極電位は -1.2V にしかならず、Fig. 5 に示す通り時間と共に始めはゆるやかに後には速かに負の方へ移動するので、所定の -1.6V に達して初めて兩極間の負荷電圧を加減して陰極電位を -1.6V に保つ。これまでの間は電流値は 50~60mA で大体一定であるが、僅かなら大きくなる。これは徐々に上昇する溶液の温度と関連があるものと考へられる。

電流値の時間に対する關係は略々 exponential であり、電解の終り近くでは電位の変動は極めて徐々に、従つて電流の減少も少く曲線は長く裾を引く。

電流値が 1mA 以下となつたとき電解を打ち切り、陰極溶液の一部をとつてポーラログラムをとり、被還元性物質の残存の有無を見て電解の完結を更に確める。そのポーラログラムの一例が第 3 図の II である。陰極側溶液と容器の洗液及びポーラログラムをとるのに使つた溶液をも全部併せて、次の電解生成物の分離の操作に供する。

銀クーロメーターから正確な消費電氣量を求めて 1 分子當りの還元に要した電子数を算出する。例えば 345.5mg の p, p'-DDT (0.975 millimol) の電解に際して 201.1 mg の銀が析出した。この量は 179.9 Coulomb に相当し、電子 1 箇を必要とする還元の場合の消費電氣量の理論値は 94.1 Coulomb であるからこの還元に要する電子数は 1.9 である。同様な結果が他の実験に於ても得られた。

こゝで電子数に端数の生ずることは一見奇異に思われるが、既に R. Pasternack のが Carbonyl 化合物について経験し、このような電解反応はたゞ一種類のものではなく電極表面で中間体として生ずる radical の重合も一部で起り、全体として見た場合は電子数に端数が生ずるのであると説明し、事実数種の carbonyl 化合物に關して夫々相當する重合物を分離して、このことを実証している。しかし p, p'-DDT の場合は後述のように、この重合物に相當するものを分離出来ず 1 分子の還元に必要な電子数に端数の生ずる事実を確証出来なかつた。

4. 電解生成物の分離確認：電解を終つた溶液は次のようにして生成物を分離した。

345.5mg の p, p'-DDT を電解して得た溶液及び

電解後の洗液併せて約 200cc を 30~40° の浴温で約 20cc まで減圧濃縮すると、濃縮の進むにつれて淡黄褐色に結晶してくるので、これを濾別して mp. 81~97° の結晶を 310mg 得た。この濾液からはエーテルで抽出しても何も得られなかつた。

上記の淡黄褐色の結晶はアルコール、エーテル、ベンゼン、石油エーテルのいづれにもよく溶けるが、就中 80% アルコールが再結晶には最も適しているようであつたので、これで数回再結晶を繰返して無色小針状の mp. 109.0~109.5° の結晶 250mg と黄色樹脂状物質 20mg とを得た。前者の融点は p, p'-DDD (mp. 109.0~109.5°) のそれと一致し更に混融試験に於ても融点の降下はなかつた。又このものの元素分析の結果は次の通りであつた。

Anal. Calcd. for $C_{14}H_{10}Cl_4$: C 52.50; H 3.13

Found: C 52.43; H 3.12

従つて、得られた 250mg の結晶は p, p'-DDD であり、その収量は理論値の 80% にあたる。更に 20mg の黄色樹脂状物質中にもなお p, p'-DDD が含まれると思われるが量が少いため、これ以上の取扱ひは出来なかつた。又この中には前述の重合物若しくはそのように還元に必要な電子数に端数を与へる因となる副生成物があると想像される。

要 約

(i) 滴下水銀電極に於ける p, p'-DDT の電解生成物を検討するため、それを -1.6V で定電位電解した。

(ii) そのとき、p, p'-DDT 1 分子の還元を要する電子数は 1.9 であり、電解生成物は少くとも 80% 以上 p, p'-DDD であることを確認した。

本研究を行うにあつて武居教授の御指導と御鞭撻を賜つたことに厚く感謝する。又 p, p'-DDD を分譲された浜田昌之氏に深謝する。この研究費の一部は文部省科学研究助成補助金に仰いだことを併記する。

文 献

- (1) H. Keller, M. Hochweber u. H. v. Halban; *Helv. chim. Acta.* **29**, 761 (1946)
- (2) 玉虫, 田中; 輻射研報告 **5**, 41 (1950)
- (3) K. Brand; *Ber.* **46**, 2935 (1913)
- (4) J. J. Lingane; *J. A. C. S.* **65**, 1348 (1943)
- (5) v. Stackelberg u. Stracke; *Z. für Electrochem.* **53**, 118 (1949)

(6) J. J. Lingane; *Ind. Eng. Chem. anal. ed.* **17**, 332 (1945)

(7) R. Pasternack; *Helv. Chim. Acta.* **31**, 753 (1948)

Résumé

It is known that p, p'-DDT (p, p'-dichlorodiphenyl-trichloroethane) is reducible at the dropping mercury cathode and produces a reduction wave which is seemed to be due to reduction of an aliphatic chlorine atom of the molecule. On the other hand, K. Brand studied on electrolysis of diphenyl-trichloroethane and obtained a few different substances in response to the kind of material of the electrode.

These facts make it interesting to find out what is produced from p, p'-DDT at the dropping mercury electrode. Thus we electrolyzed it at a large scale mercury cathode, controlled at -1.6V; of the apparatus as shown in Fig. 1 and Fig. 2 and obtained p, p'-DDD (p, p'-dichlorodiphenyl-dichloroethane) at 80% yield of theoretical amounts and small amounts of yellow resinous substance as a byproduct.

The polarogram (Fig. 3) and the current-cathode potential curve (Fig. 4) instruct that the cathode kept at -1.6V has sufficient potential for the electrolysis of p, p'-DDT. The current decreases exponentially with time as shown in Fig. 5 and the area under the curve indicates the current consumption in agreement with the value gained by a silver coulometer in the circuit. By these experimental results, it is calculated that numbers of electrons required for the reduction of a molecule of p, p'-DDT are 1.9.

These data reveals that the mechanism for electrolysis of p, p'-DDT at the dropping mercury electrode is as follows;

